

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-144396
(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int. Cl. B32B 27/36
B32B 15/08

(21)Application number : 05-295454 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 25.11.1993 (72)Inventor : KOSUGE MASAHIKO
KURIHARA HIDEYORI

(54) POLYESTER FILM FOR METAL PLATE LAMINATION MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyester film for metal plate lamination molding exhibiting a fine forming property at the time of making cans such as deep- drawing with a metal plate spread thereover, and capable of manufacturing metallic cans such as beverage cans, foodstuff cans and the like with excellent heat and retort resistance, odor retainability, rust prevention, and the like.

CONSTITUTION: This polyester film for metal plate lamination molding is featured of laminating a copolymerized polyester (A) film with a melting point (T_mA : °C) of 220-245° C and a glass transition temperature of 60° C or more, and a modified polyester (B) with a melting point (T_mB : °C) in the range of $(T_mA-15) \leq T_mB \leq (T_mA-3)$ and a glass transition temperature of 35 °C or higher, in which the modified polyester (B) layer is one to be laminated over a metal plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1996
[Date of sending the examiner's decision
of rejection]
[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3009575
[Date of registration] 03.12.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-144396

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
15/08	1 0 4 A	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-295454

(22)出願日 平成5年(1993)11月25日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 小菅 雅彦

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(72)発明者 栗原 英資

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【目的】 金属板と貼合せて絞り加工等の製缶加工をする際優れた成形加工性を示し、かつ耐熱性、耐レトルト性、保香性、防錆性等に優れた金属缶例えば、飲料缶、食品缶等を製造し得る金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムを提供する。

【構成】 融点 (T_{mA}:℃) が220~245℃であり、かつガラス転移温度が60℃以上である共重合ポリエステル (A) の層と、融点 (T_{mB}:℃) が (T_{mA}-15) ≤ T_{mB} ≤ (T_{mA}-3) の範囲にあり、かつガラス転移温度が35℃以上である変性ポリエステル (B) の層を積層してなり、かつ変性ポリエステル (B) の層が金属板との貼合せ層であることを特徴とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点 (T_mA : $^{\circ}C$) が $220 \sim 245^{\circ}C$ であり、かつガラス転移温度が $60^{\circ}C$ 以上である共重合ポリエステル (A) の層と、融点 (T_mB : $^{\circ}C$) が ($T_mA - 15$) $\leq T_mB \leq (T_mA - 3)$ の範囲にあり、かつガラス転移温度が $35^{\circ}C$ 以上である変性ポリエステル (B) の層を積層してなり、かつ変性ポリエステル (B) の層が金属板との貼合せ層であることを特徴とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。

【請求項2】 共重合ポリエステル (A) の層及び変性ポリエステル (B) の層の環状三量体の含有量がともに 0.35 重量% 以下である請求項1記載の金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくは金属板と貼合せて絞り加工等の製缶加工をする際優れた成形加工性を示す、かつ耐熱性、耐レトルト性、保香性、防錆性に優れた金属缶例えば、飲料缶、食品缶等を製造し得る金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 金属缶には内外面の腐蝕防止として一般に塗装が施されているが、最近工程の簡素化、衛生性向上、公害防止等の目的で、有機溶剤を使用せずに防錆性を得る方法の開発が進められ、その一つとして熱可塑性樹脂フィルムによる被覆が試みられている。すなわち、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の金属板に熱可塑性フィルムをラミネートした後、絞り加工等により製缶する方法の検討が進められている。この熱可塑性樹脂フィルムとして、ポリオレフィンやポリアミドフィルムが試みられたが、成形加工性、耐熱性、保香性、防錆性のすべてを満足するものではない。

【0003】 一方、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するものとして注目され、これをベースとしたいくつかの提案がなされている。すなわち、下記の方法が提案されている。

(A) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属板にラミネートし、製缶材料として用いる (特開昭56-10451号、特開平1-192546号)。

(B) 非晶性もしくは極めて低結晶の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる (特開平1-192545号、特開平2-57339号)。

(C) 低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる (特開昭64-22530号)。

【0004】 しかし、これらの方法ではいずれも十分な特性が得られず、それぞれ次の問題のあることが明らかとなった。(A) については、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムは耐熱性に優れるが、成形加工性が不充分であり、大きな変形を伴う製缶加工ではフィルムの白化 (微小クラックの発生)、破断が発生する。

(B) については、非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムであるため成形加工性は良好であるが、製缶後の印刷、レトルト殺菌処理等の後処理により脆化しやすく、缶外部からの衝撃により割れ易いフィルムに変質する。(C) については、上記 (A) と (B) の中間領域で効果を発揮せんとするものであるが、フィルム面の等方性が保障されないので、製缶加工 (深絞り加工) のように全方位の変形が行なわれる場合、フィルムの特定方向において成形加工性が不充分となる場合がある。更にポリエチレンテレフタレートフィルムは本質的に疎水性であるため、ティンフリースチールの如き親水性の物質には十分に接着せず、製缶加工の際デラミネーションを起こして、使用できなくなることがある。

【0005】 また、このようなフィルム成形に用いる従来のポリエチレンテレフタレートは、オリゴマーの主成分である環状三量体を、熔融重合チップで通常 1~2 重量%、固相重合チップでも通常 0.5~1.0 重量% 含有しており、これらオリゴマーは製膜時に 0.05~0.10 重量% 飛散するが、得られるポリエチレンテレフタレートフィルム中にまだ残存し、該フィルムに飲料を接触させた場合、このオリゴマーの飲料への溶出により、味を低下させるという問題も生じる。

【0006】 オリゴマー量の低減には、従来、固相重合する方法が知られているが、この時間を長くしてもその効果には限度があり、かつ経済的な方法とはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、これらの問題点を解消する金属板貼合せ成形加工用フィルムを開発すべく検討した結果、成形加工性、耐熱性、耐衝撃性、保香性に優れた金属板貼合せ成形加工用フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、
(1) 融点 (T_mA : $^{\circ}C$) が $220 \sim 245^{\circ}C$ であり、かつガラス転移温度が $60^{\circ}C$ 以上である共重合ポリエステル (A) の層と、融点 (T_mB : $^{\circ}C$) が ($T_mA - 15$) $\leq T_mB \leq (T_mA - 3)$ の範囲にあり、かつガラス転移温度が $40^{\circ}C$ 以上である変性ポリエステル (B) の層を積層してなり、かつ変性ポリエステル (B) の層が金属板との貼合せ層である、好ましくは (2) 共重合ポリエステル層 (A) 及び変性ポリエステル層 (B) の環状三量体の含有量がともに 0.35 重量% 以下であることを特徴とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステル

フィルムである。

【0009】本発明における共重合ポリエステル(A)は、ジカルボン酸成分とジオール成分とからなる飽和ポリエステルである。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。またジオール成分としては、HO—(CH₂)_n—OH (ただし、n=2~10)の脂肪族ジオール(例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等)、HO—CH₂—C(R)₂—CH₂—OH (ただし、R=炭素数1~4のアルキル基)の分岐したグリコール(例えば、ネオペンチルグリコール等)、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)及びシクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独又は二種以上を使用することができる。この中で成形加工性と保香性に優れるという点で、特にイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートが好適である。

【0010】本発明における共重合ポリエステル(A)は、その融点(TmA:℃)が220~245℃、好ましくは223~235℃、特に好ましくは225~230℃の範囲にある結晶性のポリエステルである。成形加工時においてポリエステルのTmAがこの範囲に満たない場合には、成形加工性は良好であるが、耐衝撃性、保香性は充分でなく、好ましくない。また、この範囲を超える場合には、ポリマーの結晶性が大きすぎて、成形加工性が損われる。

【0011】また、本発明における変性ポリエステル(B)もジカルボン酸成分とジオール成分とからなる飽和ポリエステルである。ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。またジオール成分としてはHO—(CH₂)_n—OH (ただし、n=2~10)の脂肪族ジオール(例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等)、HO—CH₂—C(R)₂—CH₂—OH (ただし、R=炭素数1~4のアルキル基)の分岐したグリコール(例えば、ネオペンチルグリコール等)、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)及びシクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独又は二種以上を使用することができる。

【0012】また、変性ポリエステル(B)は異なった2種類以上のポリエステルをブレンドしたものでよい。この場合のポリエステルは共重合したもので単独

重合したものでもよいが、耐衝撃性と防錆性の面からイソフタル酸を共重合したポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートをブレンドしたものが特に良好である。ブレンドした場合、ポリマーの融点(TmB)は検出された融点の中で最も低いものを指す。

【0013】本発明における変性ポリエステル(B)は、その融点(TmB:℃)が(TmA-15)≤TmB≤(TmA-3)、好ましくは(TmA-10)≤TmB≤(TmA-4)、特に好ましくは(TmA-8)≤TmB≤(TmA-5)の範囲にあるのが、特に金属板への接着性、耐衝撃性の点から好ましい。

【0014】ここで、共重合ポリエステル(A)及び変性ポリエステル(B)の融点測定は、Du Pont Instruments 910 DSCを用い、昇温速度20℃/minで融解ピークを求める方法による。なおサンプル量は約20mgである。

【0015】また、本発明における共重合ポリエステル(A)及び変性ポリエステル(B)の固有粘度(オルソクロロフェノールを溶媒として30℃で測定)は0.52~1.50dl/g、さらには0.60~1.00dl/gであることが好ましい。この固有粘度が0.52dl/g未満の場合は、充分な強伸度を持ち得ないため、成形加工性、耐衝撃性において好ましくない。他方1.50dl/gを超える場合は、熔融粘度が高くなりすぎ、製膜時、押出機内での剪断発熱が大きくなるため、一旦低減化したオリゴマーが再度、多量に副生するため、結果的には保香性の改良が認められず、好ましくない。

【0016】上述の条件を全て満たし、更にオリゴマーの主成分である環状三量体の含有量が0.35重量%以下、好ましくは0.32重量%以下、更に好ましくは0.30重量%以下である共重合ポリエステル(A)及び変性ポリエステル(B)のフィルムは、飲料と接触させても味の低下を生じない。

【0017】共重合ポリエステル(A)と変性ポリエステル(B)は積層し、金属板と貼合せるので共重合ポリエステル(A)と変性ポリエステル(B)が同時に飲料と直接接触することはないが、金属と接着し、飲料と接触しない層の環状三量体の含有量が0.35重量%を超える場合には長期保存すると、金属面側の層に含まれるオリゴマーが飲料側の層を通過し、内容液に溶出するため共重合ポリエステル(A)及び変性ポリエステル(B)はともに環状三量体の含有量が0.35重量%以下である必要がある。

【0018】本発明におけるポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートについて従来から公知の方法に準じて、熔融重合及びそれに引き続く固相重合を行なうことにより製造できる。以下、製造方法について詳細に述べる。

【0019】本発明において、共重合ポリエステル

(A) 及び変性ポリエステル (B) のプレポリマーを溶融重合する方法は特に限定されることはない。例えば、ポリエチレンテレフタレートを主体とする共重合ポリエステルの場合、テレフタル酸、エチレングリコール及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、あるいはジメチルテレフタレート、エチレングリコール及び共重合成分をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法が好ましく用いられる。その際、ポリエステルには必要に応じ、酸化防止剤、熱安定剤、粘度調整剤、可塑剤、接着剤、核剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の如き添加剤を加えることができる。このような溶融重合より得られるプレポリマーの固有粘度は、通常 $0.40 \sim 0.80 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.71 \text{ dl/g}$ である。この固有粘度より大きい場合には、固相重合に供したときのオリゴマー低減効果が少なくなる。

【0020】前記ポリエステルの重縮合反応に使用する触媒としては、特に限定されないが、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物等が好ましく挙げられる。

【0021】前記アンチモン化合物としては、例えば三酸化アンチモン、酢酸アンチモン等が好ましく挙げられる。またチタン化合物としては、例えばチタントトラプトキンド、酢酸チタン等が好ましく挙げられる。またゲルマニウム化合物としては、(イ) 無定形酸化ゲルマニウム、(ロ) 微細な結晶性酸化ゲルマニウム、(ハ) 酸化ゲルマニウムをアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物の存在下にグリコール溶解した溶液、(ニ) 酸化ゲルマニウムを水に溶解した溶液等が好ましく挙げられる。

【0022】溶融重合により製造された共重合ポリエステルのチップは、更に固相重合処理を施す必要がある。

【0023】固相重合に供給されるプレポリマーのチップは、予め固相重縮合を行なう温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。このような予備乾燥 (結晶化) は $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度に $30 \text{ 分} \sim 4 \text{ 時間}$ 加熱して行なうことができ、あるいは該チップを水蒸気又は水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で通常 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度に 30 秒間 以上加熱して行なうこともできる。

【0024】上記のようなプレポリマーチップの固相重合は少なくとも1段の工程からなり、重合温度が $150 \sim 190^\circ\text{C}$ 、好ましくは $160 \sim 180^\circ\text{C}$ であり、圧力が通常 $1 \text{ kg/cm}^2 \text{ G} \sim 10 \text{ トール}$ 、好ましくは常圧ないし 100 トール で、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施される。重合温度が高いほど短時間で所

望の物性に到達するが、この時間は通常 $1 \sim 50 \text{ 時間}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \text{ 時間}$ 、更に好ましくは $10 \sim 25 \text{ 時間}$ である。この固相重合条件を適宜選択することにより、オリゴマーの主成分である管状三量体の含有量を $0.35 \text{ 重量}\%$ 以下とすることができる。

【0025】本発明における変性ポリエステル (B) の層は平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の滑剤を含有する。この滑剤は無機、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機系滑剤としてはシリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子等が例示できる。いずれも平均粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることを要する。滑剤の平均粒径が $2.5 \mu\text{m}$ を超える場合は、深絞り製缶等の加工により変形した部分の粗大滑剤粒子 (例えば $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子) が起点となり、ピンホールを生じたり、場合によっては破断したりするので好ましくない。

【0026】変性ポリエステル (B) の層中の滑剤の量は、フィルム製造工程における巻取り性や深絞り成形加工性によって決めるとよい。一般に粒径の大なるものは少量、小なるものは多量添加するのが好ましい。例えば、平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ のシリカの場合は $0.05 \text{ 重量}\%$ 、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の二酸化チタンで $0.3 \text{ 重量}\%$ 程度添加するのが好ましい。また意図的に滑剤の含量を調整することにより、フィルムを不透明化することもできる。例えば二酸化チタンを $10 \sim 15 \text{ 重量}\%$ 添加することにより、白色のフィルムとすることができる。

【0027】本発明の積層フィルムは、変性ポリエステル (B) の層が金属板に接するように金属板と貼合せることが必要である。この逆に、共重合ポリエステル (A) の層が金属板に接するように金属板と貼合せると、製缶加工後の耐衝撃性・保香性が著しく悪化する。変性ポリエステル (B) の層が金属板に接するように金属板に貼合せて、はじめて優れた耐衝撃性・保香性が発揮できるのである。また、共重合ポリエステル (A) の層は、その融点が高いために金属板に対する接着力が低く、変性ポリエステル (B) の層は逆に融点が高いために金属板と接着させた際、その配向性が失われてしまい、また共に単層として用いようとすると、製缶加工後の要求品質をクリアできないため、本発明の効果は発現できない。

【0028】また、滑剤は金属板に接する変性ポリエステル (B) の層のみに添加することが必要である。缶内容物に接する共重合ポリエステル (A) の層に滑剤を添加すると、共重合ポリエステル (A) の層の表面が粗面化し、缶内容物中の香気成分などを吸着しやすくなるので、保香性が悪化する。

【0029】本発明のポリエステルフィルムは共重合ポリエステル (A) の層と、変性ポリエステル (B) の層とを積層した構造を有するものであり、かかる積層構造

のフィルムは、例えば各々の層を構成する共重合ポリエステル(A)と変性ポリエステル(B)を別々に溶解して、共押出し、固化前に積層融着させた後、二軸延伸、熱固定する方法、又は前記各層のポリエステルを別々に溶解押出してフィルム化し、未延伸状態又は延伸後、両者を積層融着させる方法などにより製造することができる。その際、延伸倍率は2.5~4.1倍、更には2.7~3.6倍とするのが好ましい。

【0030】本発明の積層ポリエステルフィルムは、好ましくは厚みが6~75 μ mである。更に10~75 μ m、特に15~50 μ mであることが好ましい。この厚みが6 μ m未満では加工時に破れ等が生じやすくなり、他方57 μ mを超えるものは過剰品質であり、不経済である。

【0031】本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、共重合ポリエステル(A)層の厚みTAと、変性ポリエステル(B)層の厚みTBとの割合(TB/TA)は、0.1~5が好ましく、0.3~2が特に好ましい。

【0032】本発明の積層ポリエステルフィルムが貼合せられる製缶用金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の板が適切である。金属板への積層ポリエステルフィルムの貼合せは、例えば下記①、②の方法で行なうことができる。

【0033】①金属板をフィルム融点以上に加熱しておいてフィルムを貼合せた後冷却し、金属板に接するフィルムの表層部(薄層部)を結晶化して密着させる。

②フィルムに予め接着剤層をプライマーコートしておき、この面と金属板を貼合せる。接着剤層としては公知の樹脂接着剤例えばエポキシ系接着剤、エポキシエステル系接着剤、アルキッド系接着剤等を用いることができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する。また、各特性値の測定は下記の方法に従った。

【0035】(1)環状三量体量(以下「Cy-3量」という。)

ポリエステル試料200mgを、クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(容量比3/2)混液2mlに溶解し、更にクロロホルム20mlを加えて希釈する。これにメタノール10mlを加え、試料を再沈殿させ、濾過の濾液をそのまま用いて、液体クロマトグラフで定量する。

【0036】(2)深絞り加工性

フィルムを230~260℃に加熱した板厚0.25mmのティンフリースチールに(変性)ポリエステル(B)層側を貼合せ、水冷した後150mm径の円板状に切り取り、絞りダイスとポンチを用いて2段階で深絞り加工し、55mm径の側面無縫目容器(以下、缶と略す)を作成する。この缶について以下の観察及び試験を

行ない、各々下記の標準で評価する。

【0037】(2-1)深絞り加工性-1

○:内外面ともフィルムに異常なく加工され、缶内外面のフィルムに白化や破断が認められない。

△:缶内外面のフィルムの缶上部に白化が認められる。

×:缶内外面のフィルムの一部にフィルム破断が認められる。

【0038】(2-1)深絞り加工性-2

○:内外面とも異常なく加工され、缶内フィルム面の防錆性試験(1%NaCl水を缶内に入れ、電極を挿入し、缶体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定する。以下ERV試験と略す。)において0.1mA以下を示す。

×:内外面ともフィルムに異常はないが、ERV試験で電流値が0.1mA以上であり、通電箇所を拡大観察するとフィルムに粗大滑剤を起点としたピンホール状の割れが認められる。

【0039】(3)耐衝撃割れ性

深絞り成形が良好な缶について、水を満注し、各テストにつき10個ずつを高さ1mから塩ビタイル床面に落した後、缶内のERV試験を行なった結果、

○:全10個について0.1mA以下であった。

△:1~5個について0.1mA以上であった。

×:6個以上について0.1mA以上であるかあるいは、落下後既にフィルムのひび割れが認められた。

【0040】(4)耐熱脆化性

深絞り成形が良好であった缶を210℃×5分間加熱保持した後、上記の耐衝撃割れ性評価を行なった結果、

○:全10個について0.1mA以下であった。

△:1~5個について0.1mA以上であった。

×:6個以上について0.1mA以上であるかあるいは、210℃×5分間加熱後、既にフィルムにひび割れが認められた。

【0041】(5)耐レトルト性

深絞り成形が良好な缶について、水を満注し、蒸気滅菌器で、130℃、1時間レトルト処理を行ない、しかる後、50℃で30日間保存した。得られた缶を各テストにつき10個ずつを高さ1mから塩ビタイル床面に落した後、缶内のERV試験を行なった結果、

○:全10個について0.1mA以下であった。

△:1~5個について0.1mA以上であった。

×:6個以上について0.1mA以上であるかあるいは、落下後既にフィルムのひび割れが認められた。

【0042】(6)防錆性

深絞り成形が良好な缶について5%の酢酸水溶液を満注し、50℃×7日間保持した後、金属板の錆発生評価を行なった結果、

○:全10個について、錆の発生が認められなかった。

△:1~5個について、錆の発生が認められた。

×:6個以上について、錆の発生が認められた。

【0043】(7) 保香性

深絞り成形が良好な缶について、ミネラルウォーターを10本ずつ充填して密封した。37℃×4ヶ月間保持した後、開封し、香り・味の変化を官能検査した。

○：香り・味の変化はなかった。

△：香り・味が若干変化しているものが3～4本あった。

×：香り・味の変化が5本以上認められた。

【0044】【実施例1～10】表1に示す共重合ポリエステル(A)及び変性ポリエステル(B)をそれぞれ独立に乾燥・溶融後隣接したダイより共押出し、急冷固化して未延伸積層フィルムを得た。

【0045】次いで、この未延伸フィルムを115℃で3倍に縦延伸した後、130℃で3倍に横延伸し、続いて180℃で熱固定して二軸配向フィルムを得た。フィルムの厚みは25μmであり、共重合ポリエステル(A)層及び共重合ポリエステル(B)層の厚みはそれぞれ*

*それぞれ10μm、15μmであった。

【0046】このフィルムについて上記の各種評価を実施した。その結果を表2に示したが、いずれも良好であった。

【0047】【比較例1～6】共重合ポリエステル(A)層及び変性ポリエステル(B)層の組成を表1のように変更する以外は、実施例1と同様に行なった。その結果を表2に示す。

【0048】【比較例7】表1に示す組成の共重合ポリエステルを単層として用い、これを金属板に貼合せて評価を行なった。その結果を表2に示す。

【0049】【比較例8】ティンフリースチールに共重合ポリエステル(A)層側を貼合せる以外は、実施例1と同様に行なった。その結果を表2に示す。

【0050】

【表1】

	共重合ポリエステル(A)層							変性ポリエステル(B)層						
	共重合成分		Tm (℃)	Tg (℃)	IV (dl/g)	Cy-3 (重量%)	重合触媒	共重合成分		Tm (℃)	Tg (℃)	IV (dl/g)	Cy-3 (重量%)	重合触媒
	組成	モル%						組成	モル%					
実施例1	IA	8	237	76	0.71	0.30	Ge	IA	12	227	74	0.71	0.30	Ge
" 2	"	10	232	75	"	"	"	"	15	219	72	"	"	"
" 3	"	"	"	"	"	0.25	"	"	"	"	"	"	"	"
" 4	"	12	227	74	"	"	"	"	"	"	"	"	0.25	"
" 5	"	"	"	"	"	0.30	"	"	18	213	71	"	"	"
" 6	"	"	"	"	"	"	"	SA	"	218	37	"	"	"
" 7	"	"	"	"	"	"	"	DEG	15	221	64	"	"	"
" 8	"	"	"	"	"	"	Sb	IA	15	219	72	"	"	"
" 9	"	"	"	"	"	"	Ge	"	"	"	"	"	"	Sb
" 10	"	"	"	"	"	0.45	"	"	"	"	"	"	0.45	Ge
比較例1	"	10	232	75	"	0.30	"	IA	20	207	70	"	0.30	"
" 2	"	6	242	76	"	"	"	"	15	219	72	"	"	"
" 3	SA	15	227	43	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 4	IA	20	207	70	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 5	"	2	253	76	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 6	"	12	227	74	"	"	"	SA	20	216	31	"	"	"
" 7	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	-	-	-
" 8	"	"	"	"	"	"	"	IA	8	237	76	0.71	0.30	Ge

【0051】但し、表1中の符号は次の内容を示す。

【0052】IA イソフタル酸

SA セバシン酸

DEG ジエチレングリコール

Ge ゲルマニウム触媒

Sb アンチモン触媒

Tm 融点

Tg ガラス転移温度

40 IV 固相重合後の成形前ポリマーの固有粘度

Cy-3 固相重合後の成形前ポリマーの環状三量体含有量

【0053】

【表2】

	深絞り 加工性-1	深絞り 加工性-2	耐衝撃 割れ性	耐熱 脆化性	耐レトルト性	防錆性	保香性
実施例1	○	○	○	○	○	○	○
” 2	○	○	○	○	○	○	○
” 3	○	○	○	○	○	○	○
” 4	○	○	○	○	○	○	○
” 5	○	○	○	○	○	○	○
” 6	○	○	○	○	○	○	○
” 7	○	○	○	○	○	○	○
” 8	○	○	○	○	○	○	○
” 9	○	○	○	○	○	○	○
” 10	○	○	○	○	○	○	△
比較例1	○	×	△	×	△	×	△
” 2	△	×	△	△	△	△	△
” 3	○	○	○	○	○	○	×
” 4	○	○	×	×	△	×	△
” 5	△	×	○	○	△	○	○
” 6	○	○	○	×	△	○	○
” 7	○	○	×	△	○	×	○
” 8	○	○	△	×	△	△	△

【0054】

【発明の効果】本発明の金属板貼合せ成形加工用フィルムは融点差のある共重合ポリエステルを積層することにより、金属板に対する接着性と成形加工後の耐衝撃性が両立可能になり、耐熱脆化性、防錆性、耐レトルト性と

20 いった性能も良好となる。また、共重合ポリエステル中の環状三量体量を特定することにより、保香性が改善される。従って、本発明のフィルムは深絞り成形加工が行なわれるような金属板に貼合せて用いるのに特に好適である。